

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-071161

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(51)Int.Cl.

B01J 19/00  
B01D 53/34  
C01B 31/20  
// B65G 5/00

(21)Application number : 04-222194

(71)Applicant : CHIYODA CORP

HOKURIKU ELECTRIC POWER  
CO INC:THE  
SUGINO MACH LTD

(22)Date of filing : 30.07.1992

(72)Inventor : NAKAMURA MUNEKAZU

TAKATSUKA TORU  
HIROHAMA SEIYA  
SHIBAGAKI TETSUO  
SUGINO YOSHIHIRO  
NISHIDA NOBUO  
KATO TSUTOMU

(54) METHOD FOR IMMOBILIZING CARBON DIOXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for immobilizing carbon dioxide underground isolated from an ecological system, safely and effectively.

CONSTITUTION: Carbon dioxide is introduced into an underground methane hydrate layer to replace methane with carbon dioxide and thereby the carbon dioxide is immobilized as carbon dioxide hydrate in the hydrate layer. At the same time, natural gas is bled out to the ground surface.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-71161

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 19/00		A 9151-4G		
B 0 1 D 53/34	1 3 5	Z		
C 0 1 B 31/20		Z		
// B 6 5 G 5/00		7456-3F		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-222194  
(22)出願日 平成4年(1992)7月30日

(71)出願人 000003285  
千代田化工建設株式会社  
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号  
(71)出願人 000242644  
北陸電力株式会社  
富山県富山市牛島町15番1号  
(71)出願人 000132161  
株式会社スギノマシン  
富山県魚津市本江2410番地  
(74)代理人 弁理士 赤野 牧子 (外2名)

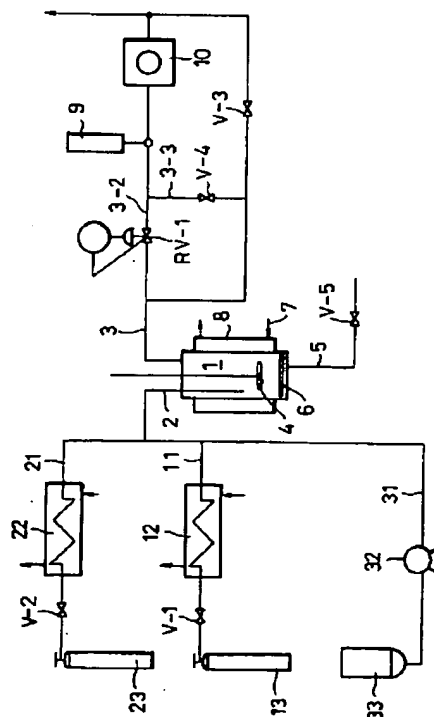
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭酸ガス固定化方法

(57)【要約】

【目的】 炭酸ガスを、生態系とは隔離された地中へ、安全に、且つ、効果的に固定化する方法の提供。

【構成】 地中メタンハイドレート層において、炭酸ガスを導入して炭酸ガスとメタンとを置換し、炭酸ガスを該ハイドレート層に炭酸ガスハイドレートとして固定化すると共に、天然ガスを地表に取り出すことを特徴とする炭酸ガス固定化方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 地中メタンハイドレート層において、炭酸ガスを導入して炭酸ガスとメタンとを置換し、炭酸ガスを該ハイドレート層に炭酸ガスハイドレートとして固定化すると共に、天然ガスを地表へ取り出すことを特徴とする炭酸ガス固定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は炭酸ガス固定化方法に関し、更に詳しくは、地中メタンハイドレート層に炭酸ガスを固定化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球規模における環境汚染が問題とされている。特に、化石燃料の使用により排出される炭酸ガスの大気圏蓄積により惹起される地球の温暖化等が問題となっている。そのため、炭酸ガスの放出を地球規模で規制する方向にあり、炭酸ガス放出抑制の各種提案がなされている。例えば、炭酸ガスの発生量の少ない天然ガスへの燃料転換や、炭酸ガス発生を減少させる燃焼方法及び装置が提案されている。

【0003】また、上記の炭酸ガス放出抑制技術の他に、発電所等から大量に排出される燃焼排ガスからの炭酸ガスの分離除去方法やそのための装置が提案されているが、燃焼排ガスから大量の炭酸ガスが効率よく分離回収できる場合でも、分離回収した炭酸ガスの有効利用や固定化技術が確立されない限り、最終的な解決ということとはできない。そのため、炭酸ガス固定化技術の開発が望まれ、種々検討され、また提案がされている。例えば、分離回収した炭酸ガスを海洋底に投入し、炭酸ガスハイドレートとして固定化する方法（特開平4-83528号公報等）や、また、石油の3次回収用圧入ガスとして利用する方法や天然ガスの廃坑等地中に炭酸ガスを圧入してガス貯留すること（「化学工学」第56巻、第5号、第345～350頁（1992）、「エネルギー・コンバージョン・マネジメント」（Energy Convers. Mgmt）第33巻、No. 5-8、第619-626頁（1992））等が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、海洋底への炭酸ガスの大量投棄が、深海生物に及ぼす影響や、海底生態系に及ぼす影響を予測することは困難であり、慎重、且つ、十分な検討をする必要がある。また、石油井戸や天然ガス廃坑等に大量封入するには高圧下で注入するため、炭酸ガスが高圧下に気体状、液体状、または地下水や油分中に溶解状態で存在することになり、地中内で連通する別の井戸、湖沼等から噴出するおそれがある。また、水に溶けた炭酸ガスは炭酸カルシウムを溶出させて地盤の弱화를招くおそれがある。それを防止するには注入圧力を低下する必要がある、低圧力で注入した場合

は、封入できる炭酸ガス量が著しく減少し、大量の炭酸ガスの処理には適さない。発明者らは、上記現状に鑑み、特に、大量に回収された炭酸ガスを、生態系とは隔離された地中へ、安全に、且つ、効果的に固定化することを目的に鋭意検討した結果、本発明に至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、地中メタンハイドレート層において、炭酸ガスを導入して炭酸ガスとメタンとを置換し、炭酸ガスを該ハイドレート層に炭酸ガスハイドレートとして固定化すると共に、天然ガスを地表へ取り出すことを特徴とする炭酸ガス固定化方法が提供される。

## 【0006】

【作用】本発明は、上記のように構成され、メタンを主成分とする天然ガスがハイドレート状態で埋蔵される地中のメタンハイドレート層に炭酸ガスを炭酸ガスハイドレートとして固定化すると同時に、放出炭酸ガス量が少なくクリーンエネルギー源として注目される天然ガスを回収できる。メタンハイドレートは、一般に $\text{CH}_4 \cdot 6 \sim 7 \text{H}_2\text{O}$ の組成を有するメタンと水との水和物であり、その他 $\text{C}_2 \sim \text{C}_7$ 炭化水素類や、水、氷と共に固体化合物を形成して、地層中にメタンハイドレート層として安定に存在することが知られている。一方、炭酸ガスも、 $\text{CO}_2 \cdot 7 \sim 8 \text{H}_2\text{O}$ の炭酸ガスハイドレートを生成することは公知である。

【0007】メタンハイドレートと炭酸ガスハイドレートの安定度は、その環境条件の温度及び圧力により異なる。発明者らは、通常、メタンハイドレート層が存在する地表下約200～千数百m、または深さ300～数千mの海底の地下において、圧力が約35～数百 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度が約-50～10℃の場合、それらの生成熱等による熱力学的観点から考察し、炭酸ガスハイドレートがメタンハイドレートと置換して生成され、より安定に存在しうることを知見すると共に、更に確認した。また、地表下千数百mより深い数千mの地中の温度は10℃以上に上昇するが、メタンハイドレートの少なくとも一部は、10～100℃の温度範囲においても炭酸ガスハイドレートに置換される。従って、地中のメタンハイドレート層に炭酸ガスを導入することにより、炭酸ガスハイドレートの生成熱がメタンハイドレートの分解熱に使用され、メタンハイドレートは分解し、炭酸ガスハイドレートが生成し、導入炭酸ガスは地中に安定に固定される。また、ハイドレートから分離されたメタンガスを主成分とする天然ガスは地上に放出され、回収することができる。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明におけるメタンハイドレート層は、メタンを主成分とする炭化水素類の固体水和物を含有して形成されている地層をいい、天然ガスハイドレート層ともいわれ、地球上の所定条件を具備する地域に広く分布する。例え

ば、特開昭57-172094号公報に提案されるように、従来、上記メタンハイドレート層から天然ガスを回収する試みも多くなされている。これら従来の天然ガスの回収技術は、ブライン等を用いて入熱し、いかにメタンハイドレートを経済的に融解するかということに終始していた。しかし、各種提案においても、ハイドレートの融解には多大の入熱が必須であり、実用性に乏しいものであり、本発明とはまったく異なる。

【0009】これに対し、本発明においては、炭酸ガスを固定化するという環境問題の解決を図る目的で、メタンハイドレート層に着目して種々検討し、メタンハイドレートの融解によるメタン回収とは、全く発想を異にしたものである。また、前記の炭酸ガスの地中貯留の提案において、メタンハイドレート層も貯留場所に利用可能であり、炭酸ガスの圧入によりメタン回収の可能性もあるとするが、なんら具体的な提示はなく単なる想像の域を出るものでなく、上記従来の天然ガス回収のための外部入熱によるハイドレート融解法と変わるところがないと考えられる。即ち、本発明の炭酸ガスをハイドレートとしてメタンと置換固定化することは全く示されておらず、従来の炭酸ガス注入による貯留と変わるところはない。

【0010】本発明において、炭酸ガスのメタンハイドレートへの導入は、地上からメタンハイドレート層に貫通する注入管を設置し、その注入管を通じて気体状または液体状の炭酸ガスを送入して行うことができる。この場合、注入された炭酸ガスは、メタンハイドレートと気固2相、液固2相または気液固3相の接触状態で長時間保持されて、炭酸ガスハイドレートに変換される。炭酸ガスハイドレートの生成熱により、メタンハイドレートは分解されメタンを主成分とする天然ガス（以下、単にメタンガスとする。）となる。分解により生じたメタンガスは、注入管とは別に地上からメタンハイドレート層に貫通して設置された排出管により地上に取り出され、回収することができる。あるいは、炭酸ガス圧入後、炭酸ガスの圧入を停止し、注入管から分解により生じたメタンを回収する（ハフアンドパフ）方法も採用できる。

【0011】メタンハイドレートと炭酸ガスハイドレートの置換は、気体状炭酸ガス1モル当たりのハイドレート生成熱（約21kcal）が、気体状メタン1モル当たりのメタンハイドレート融解熱（約13kcal）より大きく、理論的には、1モルの炭酸ガスハイドレートの生成により、1モル以上のメタンハイドレートが分解される。しかし、ハイドレート層の周辺域の顕熱等に消費され、実際には炭酸ガスとはほぼ当モルのメタンガスしか回収できない。このため、メタンハイドレート層において、炭酸ガスが過剰となる場合には、補助的な手段として高温炭酸ガス等により不足分の熱量を供給してもよい。

【0012】本発明において、通常、炭酸ガスとメタン

ハイドレートとの気固相による置換反応の進行は遅く、反応相中に液相を関与させ、液固2相または気液固3相で置換反応を行わせるのが好ましい。ハイドレートの一部が液相に溶解し、液相中にハイドレート、水及び炭酸ガスが共存して反応の場となり、反応が促進されるためである。この場合、液化した炭酸ガスをメタンハイドレート層に導入してもよい、また、メタンハイドレート層で液化可能な所定の気体状の高圧炭酸ガスを導入して、メタンハイドレート層内で液化させてもよい。気体炭酸ガスと共に、水、スチーム、エチレングリコール等アルコール系不凍液または液化炭酸ガス等の液体をメタンハイドレート層に導入することにより液相を共存させてもよい。更にまた、メタンハイドレート層において、気体状の高圧炭酸ガスの導入と急減圧化操作とを繰り返して、導入した気体状の高圧炭酸ガスを液化して液相共存状態を形成してもよい。

【0013】本発明において、上記の液相共存状態の形成方法は、実施環境条件に応じて適宜選択することができる。気体状高圧炭酸ガスを用い、メタンハイドレート層にて液化する場合には、液化潜熱をメタンハイドレートの分解に利用することができ、更に、ハイドレート置換反応の進行を促進することができる。また、炭酸ガスと共に導入する液体として、上記のアルコール系不凍液は、メタンハイドレート層内において、低温度でも安定した液相を形成し、炭酸ガスやハイドレートの一部を溶解するため優れた反応媒体として作用するため好ましい。更にまた、本発明において、回収されたメタンガス中に含有される炭酸ガスを分離回収して、再びメタンハイドレート層に循環使用することもできる。

【0014】

【実施例】以下、本発明について、実施例に基づき更に詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。図1は、実施例に用いた実験装置の説明図である。図1において、容量2000cm<sup>3</sup>の高圧セル1は、試薬注入管2、ガス排出管3、攪拌機4、液排出管5及び底部にフィルター6を具備し、その外周部には恒温水管7が配備された保温ジャケット8を有し、高圧セル1内を所定の温度に保持することができる。また、高圧セル内は、サイトグラス（図示せず）により観察可能となっている。液排出管5はバルブV-5により開閉される。試薬注入管2には、炭酸ガス配管11、メタンガス配管21及び水配管31が接続される。炭酸ガス配管11及びメタンガス配管21は、それぞれ熱交換器12及び22、バルブV-1及びV-2を経由して、炭酸ガスポンプ13及びメタンガスポンプ23に連結される。また、水配管31は、ポンプ32を経て、貯水槽33または水道栓に連結する。炭酸ガスポンプは、空調機付きのポンベ室に設置され、ポンベ圧を約60kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。一方、ガス排出管3はバルブV-3により開閉可能となっており、またガス排出

管3に接続するバイパス3-2には、背圧調整弁RV-1、ガス採取器9及びガスメータ10が配置される。バイパス3-2は、更に、バイパス3-3によりガス採取器9及びガスメータ10を経由せずにバルブV-4を経てガス排出管3に接続する。

#### 【0015】実施例1~4

上記のように構成された実験装置において、高压セル1を1℃に設定し、高压セル1内に水配管31を経て500cm<sup>3</sup>の水を注入し、攪拌器4で激しく高压セル1内を攪拌しながら、バルブV-2を開きメタンガスを注入管2からゆっくり導入し、サイトグラスから、白いスラリ状の結晶のメタンハイドレートの生成を確認しながら、約10分間メタンガスを注入して注入水の全てをメタンハイドレートとした後、メタンガスの注入を停止した。この時の高压セル1内は、約25kg/cm<sup>2</sup>Gであった。次いで、バルブV-3、V-4を開いた状態でバルブV-1をゆっくり開き、背圧調整弁RV-1で約30kg/cm<sup>2</sup>Gに内圧を調整しながら、1℃の液化炭酸ガスを注入管2から導入した。バルブV-1の開放時間により液化炭酸ガスの注入量をそれぞれ調節した。その後、1昼夜放置した。

【0016】放置後、注入炭酸ガス量により高压セル内の相状態が異なって観察された。注入炭酸ガス量が約300g以上の場合は、高压セル内に液化炭酸ガスの液相が観察され、気液固3相状態となった。1昼夜放置後セル内が気液固3相の場合は、バルブV-5を開き、フィ\*

\*ルター6及び配管5を経て、残余の液化炭酸ガスを放出した。液化炭酸ガスを放出後、高压セル1内のガス相の温度、圧力を測定した後、ガス採取器9に少量のガスを採取して、その組成を分析した。圧力は、注入炭酸ガス量により異なった。注入炭酸ガスが、約300g未満の場合は、炭酸ガス注入量が多いほど置換により発生するメタンガス量が増加するので圧力が増加した。一方、炭酸ガス量が約300g以上であると、発生したメタンが残余した炭酸ガス液相中に溶解するものと推定され、圧力は逆に低下した。分析結果から、置換後のガス相の炭酸ガス及びメタンガスのモル数を算出した。なお、ガス相容積は、高压セル1の容積から生成したハイドレートの容積推算値を減じた値を用いた。

【0017】その後、高压セル1内の温度を60℃まで上昇し、ハイドレートを完全に分解した後、ガス相の温度、圧力を測定した後、ガス採取器9に少量のガスを採取して、その組成を分析し、同様にして炭酸ガス及びメタンガスのモル数を算出した。この場合、ガス相体積は、高压セル内の液面高さをサイトグラスから観測して推定算出した。上記の各算出値から、液化炭酸ガス導入放置後のハイドレート中の炭酸ガス及びメタンのモル濃度を算出した。得られた結果を、炭酸ガス及びメタンガスの水溶解度値に基づき、また乾燥基準に補正して表1に示した。

#### 【0018】

【表1】

実施例	温度(℃)	圧力(kg/cm <sup>2</sup> G)	一昼夜放置後のセル内相状態	ガス相のCH <sub>4</sub> 濃度(モル%)		ハイドレート相のCO <sub>2</sub> 濃度(モル%)	
				置換前	置換後	置換前	置換後
1	1	40	気/固	0	97	0	30
2	1	50	気/固	0	95	0	40
3	1	40	気/液/固	0	20	0	60
4	1	50	気/液/固	0	10	0	80

#### 【0019】実施例5~6

高压セルに約60kg/cm<sup>2</sup>Gの気体状炭酸ガスを導入した以外は、実施例1と同様にした。炭酸ガスの導入により、高压セル1の内圧は約60kg/cm<sup>2</sup>Gで、※50

※温度は一時的に20℃に上昇し、セル内に液化炭酸ガス相が形成されると同時に、メタンハイドレートが分解し始めた。約10分でメタンハイドレートが殆ど分解したところで、バルブV-1を閉じて炭酸ガスの導入を停止

した。その後、3時間放置し、セル内温度が再び1℃に低下しハイドレート相が形成された。その後のガス分析は実施例1と同様に測定し、ガス相及びハイドレート相\*

\*の炭酸ガス濃度を算出した。その結果を表2に示した。

【0020】

【表2】

実施例	温度 (℃)	圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	3時間経過後の セル内相状態	ガス相のCH <sub>4</sub> 濃度 (モル%)		ハイドレート相のCO <sub>2</sub> 濃度 (モル%)	
				置換前	置換後	置換前	置換後
5	1	40	気/固	0	95	0	30
6	1	50	気/固	0	90	0	40

#### 【0021】実施例7

炭酸ガスの導入、停止までは実施例5と同様に行い、その後、ガス相、液化炭酸ガス相、水相の体積と、高压セル1内の温度、圧力を測定した後、ガスメータでガスを測定しながらバルブV-4をゆっくり開いて30kg/cm<sup>2</sup>Gまで減圧した。その結果、液化炭酸ガス相は消失し、セル内温度は1℃まで低下し、ハイドレート相が形成された。その後のガス分析は実施例1と同様に測定し、ガス相及びハイドレート相の炭酸ガス濃度を算出した。その結果、ハイドレート相の炭酸ガス濃度は、約90モル%であった。

【0022】上記実施例の結果から、メタンハイドレートがガス状炭酸ガス及び液化炭酸ガスと置換されることが明らかである。特に、気相を加圧下、減圧下の状態を繰り返し、炭酸ガスを気相及び液相に順次変換させることにより、メタンハイドレート相の殆どが炭酸ガスハイドレート相に置換することが分かる。

#### 【0023】

【発明の効果】本発明は、環境的影響の少ない地中に、安全、且つ、効率的に、炭酸ガスを固定化することができ※

※きる上に、天然ガスを副産回収することができ、画期的な炭酸ガス固定化方法である。

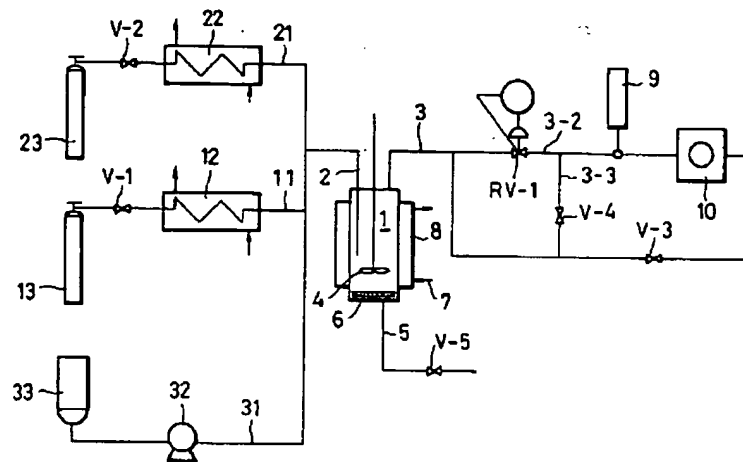
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に用いた実験装置の説明図である。

#### 【符号の説明】

1 高压セル	11 炭酸ガス配管
2 試薬注入管	12、22 熱交換器
3 ガス排出管	13 炭酸ガスポンベ
4 攪拌機	21 メタン配管
5 液排出管	23 メタンガスポンベ
6 フィルター	31 水管
7 恒温水管	32 ポンプ
8 保温ジャケット	33 貯水槽
9 ガス採取器	RV-1 背圧調節弁
10 ガスメータ	
V-1、V-2、V-3、V-4、V-5	バルブ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 宗和  
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 高塚 透  
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 広浜 誠也  
神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番  
1号 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 柴垣 鉄男  
富山県富山市久方町2-54 北陸電力株式  
会社技術研究所内

(72)発明者 杉野 芳宏  
富山県魚津市本江2410番 株式会社スギノ  
マシン内

(72)発明者 西田 信雄  
富山県魚津市本江2410番 株式会社スギノ  
マシン内

(72)発明者 加藤 勉  
富山県婦負郡細入村猪谷480